

⑬日本国特許庁(JP)
⑭公開特許公報(A)

⑮特許出願公開
昭54-80349

⑯Int. Cl.³
C 08 J 3/06

識別記号 ⑰日本分類
25(1) A 121.15

庁内整理番号 ⑱公開 昭和54年(1979)6月27日
6681-4F

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 30 頁)

⑲ラテックス組成物用ポリウレタン増粘剤

⑳特 願 昭52-146483
㉑出 願 昭52(1977)12月6日
㉒発 明 者 ウィリアム・デビッド・エモンズ
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州ハンティングドン・パレ・ホ
ルコウム・ロード1411
同 トラビス・エドワード・ステイ
ーブンス

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州アムブラー・バツクレイ・ロ
ード628
㉓出 願 人 ローム・アンド・ハース・コン
パニー
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インディ
ペンデンス・モール・ウエスト
(番地なし)
㉔代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

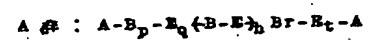
明 細 書

1 発明の名称

ラテックス組成物用ポリウレタン増粘剤

2 特許請求の範囲

(1) エマルションポリマーおよびエマルションポ
リマー固形分を基準にして約0.1ないし約10重
量部であつて次のA、BおよびCのポリマー：

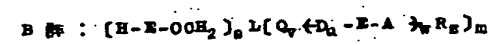


式中各p、q、rおよびtは独立的に0または
1であり；少なくともqおよびrの一つは1
であり、rが0の場合にはtは0であり、そ
してqは少なくとも1である；

但し、qが1の場合には

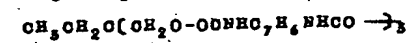
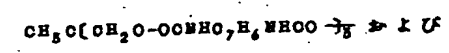
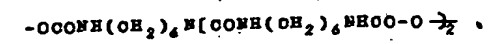
- a) 各p、rおよびtは0である；かまたは
- b) pは0でありそして各rおよびtは1で
ある；かまたは
- c) tは0でありそして各rおよびpは1で
ある；そしてqが0の場合には、rは1で
ありそして各pおよびtは0である

ことを条件とする；



式中LはX、Yまたは-O-であり、Qは-CH₂C≡
であり、Dは-OH₂O-であり、nは2-4で
あり、sは0ないし2であり、mとsの合計
は2-4であり、wは1-5であり、そして
各u、vおよびzは独立的に0または1であ
る；

そしてXが少なくとも1個の炭素原子を含む炭
化水素基である場合には；Xは



から選択される5個の基である；

但し、

- a) もしもLがXである場合には、uおよびv
はそれぞれ1であり、vおよびzはそれぞれ
0であり、mは少なくとも2であり、そして
mとsの合計は4である；
- b) もしもLがYである場合には、u、vおよ
びzはそれぞれ0であり、mは5であり、s

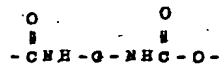
は2-5であり、そして Σ は0または1である；そして

o) もしもLが-O-である場合には、 Σ および Ω はそれぞれ1であり、 Ψ は1-5であり、

Ω は2でありそして各 Σ および Ψ は0であることを条件とする；

そしてA群およびB群のポリマーのそれぞれにおいて；

AおよびBが疎水性有機基であるときは；Bは式



(式中Oは有機ジ-またはトリイソシアネートの残基であり、その残基は残存未反応イソシアネート基を有さない)の二価の疎水性基であり；そして Σ は二価の親水性、非イオン性ポリエーテル基である；

C群；

a) 少なくとも5個のヒドロキシル基を有する有機ポリオール、少なくとも5個のイソシアネ-

ト基を有する有機ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選ばれる多官能度反応体；

b) 有機ジオール、有機ジイソシアネート、およびそれらの混合物から選ばれる二官能度反応体で、前記ジオールは前記ポリイソシアネートが存在する場合に反応混合物に存在しそして前記ジイソシアネートは前記ポリオールが存在するときに存在する；c) 反応体a)とb)の反応から残留する未反応イソシアネートがあればこれをキャップしそして反応混合物のゲル化を妨ぐために十分な量の無官能面ヒドロキシルまたはアミノ化合物；および場合によつてd)反応体a)およびb)の反応から残留するヒドロキシル基をキャップするための有機モノイソシアネート；

を反応させて造られる組成物であつて；その前記ポリオールとジオールの少なくとも一つは1500の分子量を有する少なくとも一つの水溶性ポリエーテルセグメントを含有し、そしてその前記イソシアネート-含有反応体、前記ヒドロキシル化合物および

前記アミノ化合物中の炭素原子の合計は少なくとも20でありそして組成物の成分の平均分子量は約10,000-200,000である

から選択される増粘剤を含有するラテックス組成物。

(2) 前記増粘剤ポリマー中；

Aが $\text{R}'\text{O}-$ 、 $\text{R}'\text{R}''\text{N}-$ または $\text{R}'-\text{NHCO}-$

(但し R' はアルキル、シクロアルキルまたはアルカリールであり；

R'' は水素またはアルキルであり；

R' はアルキルであり；そして

R'' はアルキルまたはアルカリールである)であり；

Oがトリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(イソシアナト-シクロヘキサシ)、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)および O_2 、ダイマー酸ジイソシアネートから選ばれるジイソシアネートの残基であり；

少なくとも一つの Σ 基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ であつて

Σ は少なくとも2であるときは残基の Σ 基

の一つは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が可能であり

Ψ が少なくとも8であるときは；

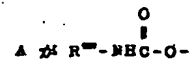
Ψ は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ であり；

Ω は3であり；そして

Ω は1-20である

特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(3) 前記増粘剤ポリマーにおいて

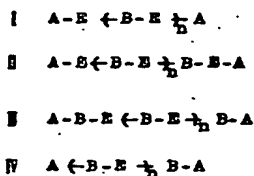


である特許請求の範囲第(2)項に記載のラテックス組成物。

(4) 前記増粘剤ポリマーにおいてAが $\text{R}'\text{O}-$ である特許請求の範囲第(2)項に記載のラテックス組成物。

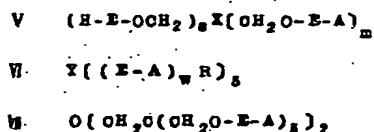
(5) 前記増粘剤ポリマーにおいてAが $\text{R}'\text{R}''\text{N}-$ である特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(6) A 部のポリマーが下記の式 I - IV :



のポリマーから選ばれる特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(7) B 部のポリマーが下記の式 V - VII :



のポリマーから選ばれる特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(8) C 部のポリマー中全末端ヒドロキシルの 75 - 100% を有機モノイソシアネートと反応させる特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(9) 増粘剤が A 部のポリマーである特許請求の範囲

において、ポリウレタン増粘剤組成物が少なくともその 2 個が末端基である少なくとも 3 個の疎水性基を有し、その疎水性基は一様に全部で少なくとも 20 個の炭素原子を含み、その疎水性基はそれぞれが少なくとも 1500 の分子量である疎水性基を通して結合されており、そして前記ポリウレタンの分子量は少なくとも 10,000 であり、前記ポリウレタン組成物は下記の (i) ないし (v) の反応生成物から選択されその中で反応体 (a) は少なくとも一つの水溶性ポリエーテルポリオールであり、反応体 (b) は少なくとも一つの水に不溶性の有機ポリイソシアネートであり、反応体 (c) は無官能活性水基含有化合物および有機モノイソシアネートから選ばれる少なくとも一つの高官能疎水性有機化合物であり、そして反応体 (d) は少なくとも一つの高価アルコールまたは多価アルコールエーテルである：

i) 少なくとも 3 個のヒドロキシ基を含む反応体 (a) と前記有機モノイソシアネートとの反応生成物；

特開 昭 54-80349 (3)
図 1 項に記載のラテックス組成物。

(10) 増粘剤が B 部のポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(11) 増粘剤が C 部の組成物のポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(12) 支持体を含浸させまたは被覆する方法において前記支持体を特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物によつて処理することを含む方法。

(13) 前記の支持体が紡織物である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(14) エマルションポリマーがアクリル系ポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(15) エマルションポリマーが酢酸ビニルポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(16) エマルションポリマーおよびエマルションポリマー固形分をベースにして約 0.1 ないし約 10 重量% の非イオン性水溶性または可乳化しうるポリウレタン増粘剤組成物を含むラテックス組成物

ii) 反応体 (a) と 2 個のイソシアネート基を含む反応体 (b) と前記活性水基含有化合物との反応生成物；

iii) 反応体 (a) と少なくとも 3 個のイソシアネート基を含む反応体 (b) と前記活性水基含有化合物との反応生成物。

iv) 反応体 (a) と反応体 (b) と前記モノイソシアネートとの反応生成物；および

v) 反応体 (a) と反応体 (b) と前記モノイソシアネートと反応体 (d) との反応生成物

を特徴とするラテックス組成物。

(17) エマルションポリマーがアクリル系エマルションポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(18) エマルションポリマーが酢酸ビニルエマルションポリマーである特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(19) 増粘剤の量がエマルションポリマー固形分をベースにして 1 - 5 重量% である特許請求の範囲第(1)項に記載のラテックス組成物。

(3) エマルジョンポリマーが 1) 酢酸ビニルポリマーまたは 2) 一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

(4) アクリル系ポリマーが一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

(5) 増粘剤の量がエマルジョンポリマー固形分をベースにして 1-3 重量部である特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

(6) エマルジョンポリマーが 1) 酢酸ビニルポリマーまたは 2) 一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

(7) アクリル系エマルジョンポリマーが一つまたは一つ以上のアクリル酸エステルモノマーまたは

一つまたは一つ以上のメタクリル酸エステルモノマーのコポリマーを含む特許請求の範囲第四項に記載のラテックス組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は広い範囲の水溶性系の増粘剤に有用な新規の種類の非イオン性ポリウレタンに関するものであり、そしてさらに特に固液分離に対する安定性、多用性および効率を特徴とする比較的分子量の増粘剤およびその増粘剤を含む広い種類の水性系に関するものである。

本発明の増粘剤は既知の増粘剤の何れの種類にも見出せなかつた性質の組合わせを提供する。例えば、それらは非イオン性でありそして比較的分子量を有するにもかかわらず多くの場合に甚だ能率的な粘度改良剤である。それらは水およびアルコールに対して安定でありそして生分解に対して敏感でない。それらは水性系の仕上った形を突然的に増粘するばかりでなく、さらに後文に記載するよう多くの従属的性質を与える点において多用性である。従つて、該増粘剤組成物に対す

る添加剤として、それらは織物を強くするよりもむしろ突然に軟化させる。ラテックス材料においては、特に、それらは単に増粘するだけでなく多くの場合優れた弾性および均展性を備え、そして低および高剪断の両条件下で優れた粘度調節を与える。

本発明の増粘剤は少なくとも三つの低分子量疎水性基を有しその少なくとも二つは末端（外部の）疎水性基であるウレタンポリマーである。ポリマーの多くのものはまた一つまたは一つ以上の内部疎水性基を含む。疎水性基は一端にして全部で少なくとも 20 個の炭素原子を含みそして、自己-可溶化または水と混合しうるアルコールまたは界面活性剤のような既知の可溶化剤との相互作用を通してポリマーが容易に水に溶解するためそれぞれが少なくとも約 1500、望ましくは少なくとも約 5,000 の分子量のポリエーテルセグメントを含む親水性（水溶性）基を通して結合される。ポリウレタンの分子量は約 10,000 ないし 200,000 程度のものである。

このポリマーは非水溶液中で造られそして下記反応体の少なくとも (a) および (b) 反応体の反応生成物である：(a) 少なくとも一つの水性性ポリエーテルポリオール、(b) 少なくとも一つの水に不溶性の有機ポリイソシアネート、(c) 一官能価活性水素化合物および有機モノイソシアネートから選ばれる少なくとも一つの一官能価疎水性有機化合物、および (d) 少なくとも一つの多価アルコールまたは多価アルコールエーテル。形成される生成物は次のものを含む：

- (1) 少なくとも 3 個の水酸基を含む反応体 (a) と、前述の有機モノイソシアネートとの反応生成物；
- (2) 反応体 (a) と、2 個のイソシアネート基を含む反応体 (b) と、前述の活性水素含有化合物の反応生成物。(a) 対 (b) の当量の比が 0.5 : 1 ないし 1 : 1 であるそのような化合物はそれ自身が新規であると信じられ；総てはある種の系に有用であると信じられる；
- (3) 反応体 (a) と、少なくとも 5 個のイソシアネート基を含む反応体 (b) と、活性水素含有化合

物との反応生成物；

(4) 反応体(1)と、反応体(2)と有機モノイソシアネートとの反応生成物；および

(5) 反応体(1)、(2)、(3)および有機モノイソシアネートの反応生成物。

反応体は通常は実質的に化学量論的割合で使用される。即ち、活性水素含有反応体（単または多官能基を問はず）の全当量対イソシアネート反応体の比率は少なくとも1：1である。単官能基水素含有化合物の僅かな化学量論的過剰量（例えば約5-10%）が存在しうる未反応イソシアネート官能基を排除するため使用可能であり、これによつてこの濃度からの粘性を避ける。増粘剤率を増すためにより過剰量の、特にキャッピングヒドロキシル化合物を使用することが可能である。モノイソシアネートの僅かな過剰量は、そのようなイソシアネートがキャッピング液水成分である場合には終ての有効な活性水素官能基のキャップ化を確実にするためにしばしば望まれる。

「単官能基活性水素化合物」というのはイソシ

テルとの付加物、そのような付加物と有機ポリイソシアネートとのヒドロキシル-末端プレポリマー、またはそのような付加物とそのようなプレポリマーとの混合物である。

反応体(4)はイソシアネート官能基を停止させるためまたはイソシアネート末端の反応中間物と結合させるために使用することが可能である。反応体(4)は反応体(1)の付加物を形成するために使用したものと同一の型の多価アルコールまたは多価アルコールエーテルが可能である。多価アルコールまたは多価アルコールエーテルは脂肪族のもの、脂環式のものまたは芳香族のものが可能でありそして単独または何れかの型の混合物または二つの型の混合物として使用することが可能である。

有機ポリイソシアネートは単純なジ-およびトリイソシアネート、そのような多価アルコールと有機ジ-またはトリイソシアネートとのイソシアネート末端付加物、ならびにポリアルキレンエーテルグリコールと有機ジ-またはトリイソシアネートとのイソシアネート末端プレポリマーを含む。

特開 昭54-80349(5)

アネートと反応性の基を1個だけ有し、従つてそのような基は1個の活性水素原子を含み他の官能基がもし在つたとしてもイソシアネートと反応しないものである有機化合物を意味する。そのような化合物はアルコール、アルコールエーテルおよびモノアミンのようなモノヒドロキシ化合物、ならびにイソシアネートに対して僅かに単官能基である化合物を与える多官能基化合物を含む。例えば、第一アミンは多くの反応においては二官能基であつても、イソシアネートに対しては単に単官能基であつて、反応によつて生じる尿素基中の水素原子はアミノ基またはヒンダーされない

(unhindered)。アルコールの水素原子と比べるとイソシアネートに対しては比較的反応性でない。

反応体(4)は「キャッピング」化合物である、というのはそれは反応体(1)と(2)の反応生成物の末端官能基と反応する（キャップする）ことを意味する。

ポリエーテルポリオール反応体(4)は酸化アルキレンと多価アルコールまたは多価アルコールエー

テルとの付加物、そのような付加物と有機ポリイソシアネートとのヒドロキシル-末端プレポリマー、またはそのような付加物とそのようなプレポリマーとの混合物である。

反応体の割合および分子重を含めて、反応体および反応条件の適正な選択によつて種々の重合体生成物を得ることが可能である。生成物はその中に親水性（ポリエーテル）基（ポリオール反応体の残基）および疎水性基（ヒドロキシ化合物、アミンおよび/またはイソシアネートの残基）の存在および分布のために良好な増粘性質を示す。製造上の点からはこの生成物は下文に記載するように三つのグループに分類することが可能である。ポリマーのあるものは本質的に板状精造の式I-IVのように容易に同一性を確認できる構造を有しそして一般には式V-Ⅷの星形構造を有する。残分のポリマーは複雑な混合物である。

このポリマーは増粘剤を普通に利用する何れの

用する。ポリエーテルポリオール反応体の構造以外の総ての部分またはセグメントは従つて疎水性である。

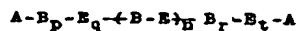
水性系における既知の増粘剤に代替することも可能であり従つて本発明の増粘剤の利用分野は、紙の工業上の、家庭用の、医療上の、個人関係のおよび農業上の組成物を含む。上述したように、そのような組成物中の増粘作用は均展性、分散性、安定化、懸濁、凝および低剪断粘度調節、および融合性質のようなその他の性質の改良をもしけしは伴なり。A、BおよびR群のポリマーの総てはフタッフス塗料および多くのその他の水性系に対して増粘剤として有用であるけれども、染料系ペーストおよび酸性染料浴に対する望ましい増粘剤はBおよびR群のものである。

この明細書における術語「疎水成分(hydrophobe)」はヒドロキシル、アミノまたはイソシアネート反応体の炭化水素構造ばかりでなくまたそのような構造と反応後に構造中に残留する酸素のウレタンおよびその他の基との組合わせを含む。術語「疎水成分」または同様の術語は従つてここでは水に対する不溶性に寄与する重合体状反応生成物の部分またはセグメントの総てを意味して使

ポリマーについての記述

本発明に有用な重合体増粘剤はポリウレタンでつてこれは次のように分類することが可能である：

A群 - 線状生成物



式中各p、q、rおよびtは独立的に0または1であり：

少なくともqおよびrの一つは1であり、そして

rが0の場合にtは0である；

但し、もしもqが1の場合には、

a) p、rおよびtのそれぞれは0(下記式Iのように)であるか；または

b) pは0でありそしてrとtのそれぞれは1(下記式IIのように)であるか；または

c) tは0でありそしてrとpのそれぞれは1(下記式IIIのように)であり；そしてqが0の場合には、rは1でありそしてpとt

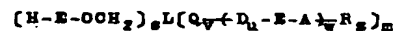
のそれぞれは0(下記式IVのように)であることを条件とする。

前述の式の範囲内に入るポリマーは次のものである：

	実施例
I. $A-B-(B-E)_n-A$	1 - 10
II. $A-B-(B-E)_n-B-E-A$	24 - 28
III. $A-B-E-(B-E)_n-B-A$	29 - 34
IV. $A-(B-E)_n-B-A$	11 - 23

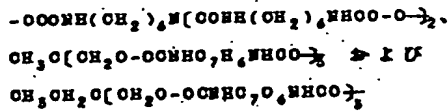
A群化合物中の全活性水素基対全イソシアネートの当量比率は約1:1ないし2:1である。

B群 - 星形生成物



式中LはX、Yまたは-O-であり、Qは-CH₂C≡であり、Dは-OH₂O-であり、nは2-4であり、mは0ないし2であり、nとmの合計はL(2-4)の原子価であり、wは1-3であり、そしてuおよびvのそれぞれは独立的に0または1である；そしてXが少なくとも1個の炭素原子、望まし

くは1-4個の炭素原子を含む炭化水素基である場合には：Yは



から選択される3個の基である：

但し、もしも

a) LがIである場合には、 α および β はそれぞれ1であり、 γ および δ はそれぞれ0であり、 m と n の合計は4であり、そして m は少なくとも2(下記の式Vのように)であり；

b) もしもLがIである場合には、 α 、 γ および δ はそれぞれ0であり、 m は5であり、 β は2-5であり、そして n は0または1(下記の式VIのように)であり；そして

c) Lが-O-である場合には、 γ および δ はそれぞれ1であり、 β は1-3であり、 m は2でありそして α と n はそれぞれ0(下記の式VIIのように)である；

であり；そして n は約1-20のように少なくとも1、望ましくは1-10である。

構造式VおよびVI中で全活性水素対全イソシアネートの当量比率は約1.2：1ないしイソシアネートの化学量論的過剰であり；そして構造式VIにおいては約1：1ないし活性水素の化学量論的過剰量である。

この明細書中に与えられる n の値は、本発明の型の反応生成物においては反応生成物としては n について異なつた値を有する数個の生成物の混合物であるため絶対値よりもむしろ平均値であるということはポリマー化学者にとっては明らかなことであろう。

式V-VIの星-形ポリマーの形状はトリメチロールプロパンまたはペンタエリスリトール(式V中の残基X)のような多価水酸基反応体またはトリイソシアネート(式VI中の残基Y)から生じるものであり、またはジペンタエリスリトール(式VIIのQおよびD)のようなポリヒドロキシエーテルから生じる。L、QおよびDは親水性ポリエー

前述の式の範囲内に入るポリマーは次のものである：

実施例

V. $(\text{R}-\text{E}-\text{OCH}_2)_n\text{X}(\text{CH}_2\text{O}-\text{E}-\text{A})_m$	55-47
VI. $\text{Y}((\text{E}-\text{A})_m\text{R})_n$	48-50
VII. $\text{O}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O}-\text{E}-\text{A})_n)_2$	51-68

A群およびB群中のポリマーのそれぞれに於いて；

AおよびBは少なくとも1個の炭素原子を含む親水性有機基である場合にはBは式



(式中Oは有機基-またはトリイソシアネートの残基であり、その残基は残存未反応イソシアネート基を有さない)

の二価の親水性基であり；

Bは二価の親水性の非イオン性ポリエーテル基

テルセグメントBがそれから分出されている中心の親水性核を形成し、部分的にまたは完全に親水性基AおよびBでキャップ(停止)される。先端またはアームは同一または異つた鎖長を有しそして親水性セグメントを親水性部分と交互に含むことが可能である。 n が0よりも大きい場合には部分的キャッピングになる。式VおよびVI中ではAは有機モノイソシアネートの残基である。

C群-複雑ポリマー

C群のポリマーは線状、分枝および小分枝生成物の複雑な混合物でこれらは親水成分および親水性セグメントが点在する親水性セグメントとの網状構造を形成する。この生成物はこれらを形成するために使用する多官能価反応体間から起るであろう多数の様々な相互作用から生じる。主要な反応体は少なくとも3個のヒドロキシルまたはイソシアネート基を含む多官能価化合物、多官能価化合物と反応性の二官能価化合物、およびモノヒドロキシルまたはモノアミノ化合物のような単官能価反応体である。反応体はそれぞれ単独または二つ

または二つ以上の混合物として存在することが可能である。二官能価化合物はジイソシアネート（トリオールまたはより高級のポリオールとの反応のための）またはジオール（トリイソシアネートとの反応のための）でありそしてまた単独または二つまたは二つ以上の混合物として存在することもできる。モノヒドロキシまたはモノアミノ化合物、またはそれらの混合物はゲル化を防ぐためにジオールと反応しなかつたトリイソシアネートのイソシアネートをキャップするために反応混合物に添加される。もしも若干のポリオール（ジオール、トリオールまたはより高級のポリオール）が未反応で残る場合または総てのヒドロキシ基をキャップする必要がある場合にはモノイソシアネートを反応混合物に加えることが可能である。

C群の生成物ならびにA群およびB群の生成物を造る場合には、総てのヒドロキシ基のキャッピングを必要としないことはいうまでもない。絶対的に必要としないけれども総てのイソシアネートのキャッピングまたは加水分解は重合体状生

成物中の毒性を避けるために望ましい。ヒドロキシ基は水溶性を増進しそして増粘効果を減じるため一般に、約25%より多くないヒドロキシ基をキャップされずに残すべきである。もちろん、もしも生成物が比較的高い割合の疎水性残基を含む場合には、より多い量の未キャップ化ヒドロキシ基が許容できる。

概して言えば、C群の生成物は次のものを反応させて造る重合体状組成物である：(a)少なくとも3個のヒドロキシ基を有する有機ポリオール、少なくとも3個のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される多官能価反応体；(b)有機ジオール、有機ジイソシアネート、およびそれらの混合物から選択される二官能価反応体で、ポリイソシアネートが存在する場合には反応混合物中にジオールが存在しそしてポリオールが存在する場合にはジイソシアネートが存在する；(c)反応体(a)と(b)の反応から残留する未反応イソシアネートがあればこれをキャップしそして反応混合物のゲル化を防ぐた

めに十分な量の単官能価ヒドロキシまたはアミノ化合物；および場合によつて(a)反応体(a)および(b)の反応から残留するヒドロキシ基をキャップするための疎水性有機モノイソシアネート；その該ポリオールとジオールの少なくとも一つは少なくとも1500分子量の水溶性ポリエーテルセグメントを含み、全疎水基の全炭素含量は少なくとも20でありそしてポリウレタン生成物の平均分子量は約10,000-200,000である。下記の実施例64-117はこれらの生成物を例示する。

一般的法則として、前述の条件はA、BおよびC群のポリマーの総てに対して真実である。即ち、もしもポリエーテルセグメントが少なくとも1500（望ましくは3000-20,000）の分子量を有し、ポリマーが平均して、少なくとも3個の疎水性基および疎水成分に結合する水溶性ポリエーテルセグメントを少なくとも2個含み、疎水性基中の炭素原子の合計が少なくとも20、望ましくは30であり、そして全分子量が約10,000-200,000、望ましくは12,000-150,000

である場合にはこのポリマーは良い増粘を提供するであろう。最適なポリエーテル含量は、もちろん、ポリマー中の疎水基の量と分布によつて決まるであろう。ポリマーが小さな外部および内部疎水成分を含む場合には4000-5000の全ポリエーテル分子量が適するであろうが長鎖脂肪ポリオールまたはアミンのようなポリオール中により巨大なおよび/または大規模に分枝した疎水基を造るべき場合にはポリエーテル含有量は実質的に増加させねばならないであろう。増大する疎水性を相殺するためにはポリエーテルの割合は増加するのでそれは相対的の問題であることはいうまでもないが疎水上部分中の約200個の炭素原子は実際上の上限である。しかしながら、全分子量が増加するにつれて粘度が増加しそして取扱の容易さは減じ、従つて生成物の経済上の有用性は実質的に減少する。

ポリマーの比較的低い分子量はその非イオン性性質と協力して増粘剤としてのそれらの効率を促進する、なぜなればそれらの増粘性能は既知の増

粘剤と比べて与えられる水性系中で等しい分子量に対してはずつと大であるため、そしてポリマーは分子量または鎖伸長だけよりもむしろ会合のミセル的またはその他の形のような会合機構によつて増粘するものと信じられるからである。例えば、水性分散中の1.0重量%のポリマーはより高い濃度において他の非イオン性増粘剤によつて提供されるものと同じ増粘を提供するであろう。もちろん、比較的分子量および固形分水準において良好な増粘を得る性能はポリマーが繊維仕上組成物中に使われる場合の繊維に対する柔軟効果のようなその他の性質をも促進する。その上、内部または外部酸水成分としての有機イソシアネート残基の使用はまたポリマーを加水分解的劣化に対して相対的に安定化し、それによつて引伸ばされた貯蔵寿命を要求する系におけるようにそれらの有用性を大いに拡大させる。

ラテックス塗料のようなある種の応用においては、本発明のポリマーは優れた流動および均質性ならびに増粘を提供する。高い剪断増粘が重要で

ある既用塗料組成物のような他の用途においては本発明のポリマーはこの方面において優れたものとして容易に選択することができ、しかもまた良好な増粘性能および低剪断粘度を保持する。

重合体状生成物の調製

本発明のポリウレタンを形成するのに使用する第一種の反応体(4)は水溶性ポリエーテルポリオールである。典型的には、これらは多価アルコールまたは多価アルコールエーテルのような脂肪族、脂環式または芳香族ポリヒドロキシ化合物と酸化エチレンまたは酸化プロピレンのような酸化アルキレンとの付加物であるか、またはそれらはそのような付加物と有機ポリイソシアネートのヒドロキシル末端プレポリマーでもよい。付加物またはプレポリマーはそのような付加物またはプレポリマーの二つまたはそれ以上の混合物でよく、そしてそのような付加物とプレポリマーとの混合物もまた使用可能である。多価アルコールは単にエチレングリコールおよびプロピレングリコールのような単一のグリコールばかりではなくまたポリア

ルキロールアルカン(例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール)およびポリヒドロキシアルカン(例えば、グリセロール、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール、および同種のもの)のような三つまたはそれ以上のヒドロキシル基を含むヒドロキシ化合物をも含む。多価アルコールエーテルは通常は多価アルコールと酸化アルキレンとの付加物であるがしかしある場合には他のポリヒドロキシ化合物との副産物として存在する。例えば、普通に造られるペンタエリスリトールは約15%のエーテル、ジペンタエリスリトールを含有する。脂環式ポリヒドロキシ化合物の典型はシクロペンタンジオール-1,2,1,4-シクロヘキサンジオール、ヘキサヒドロキシシクロヘキサン、およびこれに類するものである。ポリヒドロキシ化合物はまたジ-およびトリヒドロキシベンゼンおよびこれに類するもののような芳香族化合物を含む。

前述したおよび多数の他のヒドロキシ化合物、付加物およびプレポリマーは周知でありそして技

術的文献中に徹底的に記載されており、それにはホイットモア(Whitmore)、有機化学、2版、ドーバー(Dover)出版社、ニューヨーク、1961、2巻、頁502-530、547-559および671-674のような標準テキストブックを含む。

親水性ポリエーテルポリオール付加物の都合のよい供給源はポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリブチレングリコールのような約4,000-20,000分子量のポリアルキレングリコール(またポリオキシアルキレンジオールとして知られる)である。しかしながら、酸化アルキレンと脂肪アルコール、フェノールまたはアミンのような単官能体反応体との付加物、または酸化アルキレンとアルカノールアミン(例えばエタノールアミン)のような二官能体反応体との付加物もまた有用である。そのような付加物はまたジオールエーテルおよびアルカノールアミンエーテルとして知られている。

ポリエーテルセグメントを与える通した化合物

はまた式 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$ (式中 x は約 10 ないし 200 の範囲である) のアミノ-末端ポリオキシエチレンをも含む。そのような化合物は「ジェツファミン (Jeffamine)」の商品名で販売されており、典型的な化合物は約 2000 の分子量の「ジェツファミン 2000」である。

第二種の反応体 (b)、即ち水に不溶性有機ポリイソシアネート、または反応体中に含まれるヒドロキシル-末端プレポリマーを形成するために使用イソシアネートは下記に掲げるような脂肪族、脂環式または芳香族のものが可能であり、そして単独または異性体の混合物を含めてそれらの二つまたは二つ以上の混合で使用することが可能である：

- 1, 4-ナトラメチレン ジイソシアネート
- 1, 6-ヘキサメチレン ジイソシアネート (「HDI」)
- 2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナトヘキサン
- 1, 10-デカメチレン ジイソシアネート
- 1, 4-シクロヘキシレン ジイソシアネート

ネート芳香族トリイソシアネート付加物商標名「モンデュール (Mondur) OB-75」によつて販売される。

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの加水分解三量化による脂肪族トリイソシアネート生成物、「デスモジュール (Desmodur) N」の商標名で販売される。

C₈。ダイマー酸ジイソシアネート

「DDI」の商標名で販売され、J. Am. Oil Chem. Soc. 5 1, 5 22 (1974) 基づく。

反応体 (c) の一つの形の代表的モノイソシアネートはブチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネートおよび同様のもののような直鎖、分枝鎖および環状イソシアネートを含む。これらのイソシアネートはまた単独またはそれらの二つまたは二つ以上の混合物として使用が可能でありそしてポリマー中に末端疎水成分を導入するための好都合な方法である。

4, 4'-メチレンビス(イソシアナトシクロヘキサン)

1-イソシアナト-5-イソシアナトメチル-5, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン

2, 6-および 2, 4-トリレン ジイソシアネート

(「TDI」)

キシレン ジイソシアネート

4-クロロ-1, 3-ブタジエン ジイソシアネート

4, 4'-ビフェニル ジイソシアネート

4, 4'-メチレン ジフェニルイソシアネート (「MDI」)

1, 5-ナフチレン ジイソシアネート

1, 5-ナトラヒドロナフチレン ジイソシアネート

ポリメチレン ポリアニリンイソシアネート

商標名「パピ (PAPI)」で販売される。

「パピ 155」(15.5.5 の当量でして平均のイソシアネート官能価は 2.7 である) および「パピ 901」(当量 15.5 として平均のイソシアネート官能価 2.5) のような。

トリメチロールプロパンとトリレンジイソシア

モノまたはポリイソシアネートはまた前述のイソシアネートの何れかと少なくとも二つの官能価を有する活性水素化合物との反応によつて少なくとも一つのイソシアネート基が未反応に残存するように誘導された多官能価イソシアネートの何れをも含む。そのようなイソシアネートは少なくとも 2 個の活性水素原子を含む反応体によるイソシアネート末端イソシアネート/ジオール反応生成物のポリウレタン合成における周知の方法による鎖延長と等価である。

その他の有用な種々のモノ-またはポリイソシアネートは、「ウレタンの科学と技術における進歩」、著者フリッツシュカイビヒ R. L. リーガン、テクノミックス出版社、1 巻 (1971) および 2 巻 (1975) を含めてウレタン化学に関するテキスト中に記載されており、そして参考文献はこの中に掲げられている。希望する親水性的の割合を与えるために有効な如何ほどの数の炭素原子もイソシアネートは含有することが可能である。一般に約 4 ないし 50 個の炭素原子で十分であり、適

は生成物中のその他の親水性基と親水性ポリエーテルの割合によつて決まる。

官能基がヒドロキシルである第三種の反応体(1)の単官能価活性水素化合物の例はメタノール、エタノール、オクタノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、およびシクロヘキサノールのような脂肪族(C_1-C_{24})アルコール；フェノール、クレゾール、オクチルフェノール、ノニルおよびドデシルフェノールのようなフェノール類；エチレングリコールのモノメチル、モノエチルおよびモノブチルエーテル、およびジエチレングリコールの類似のエーテルのようなアルコールエーテル；直鎖または分枝鎖(C_1-C_{22})のアルカノール/酸化エチレンおよびアルキルフェノール/酸化エチレンの付加物のようなアルキルおよびアルカリールポリエーテルアルコール(例えばラウリルアルコール、 ϵ -オクチルフェノールまたは1-250酸化エチレン基を含有するノニルフェノール/酸化エチレン付加物)；および「アルフォール(Alfol)」アルコールとし

て知られる $C_{10}-C_{20}$ ノルマルアルコール混合物のような他のアルキル、アリールおよびアルカリールヒドロキシ化合物とそれらの混合物である。

モノヒドロキシ化合物の全部または一部の代りに使用することが可能な単官能価活性水素化合物としてのアミノ化合物はアルキル基中に約1-20個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖のアルキルアミンまたはそれらの混合物のような第一または第二脂肪族、脂環式または芳香族アミンである。適するアミンは α -および ϵ -オクチルアミン、 α -ドデシルアミン、 $C_{12}-C_{14}$ または $C_{10}-C_{20}$ ϵ -アルキルアミン混合物、および N 、 N -ジベンジルアミン、 N 、 N -ジシクロヘキシルアミンおよび N 、 N -ジフェニルアミンのような第二アミンを含む。イソシアネートまたはヒドロキシ化合物のような他の源泉からの生成物中にもしもポリマー生成物中の末端基(一様にして)中に全部で少なくとも10個の炭素原子を与えるのに十分な親水性残基がある場合には低級アルキル(C_1-C_7)アミンの使用も可能である。正常な反

応条件下で1個のイソシアネート基に向つて僅かに単官能価である限りアミノ化合物は1個以上の活性水素原子を含有することが可能である。第一アミンはそのような化合物の一例である。

前述したおよびその他の多数の有用なモノヒドロキシおよびアミノ化合物は標準の有機教科書および上記のホイットモアのテキストの頁102-158および165-170の記載のようなその他の参考文献中に記載されるように周知である。

ポリマーはウレタンの合成に対して一般に知られている技法に従つて望ましくは未反応イソシアネートが残らぬようにして造られる。水はイソシアネート官能価を消費するであろうから反応から排除されるべきである。無水条件は水を除去するための共沸蒸留により、塩素散布下の加熱によりまたは反応体の事前乾燥によつて達成される。

もしも希望するならば、より高分子量の生成物に導くために反応中の粘度を減ずる目的で溶媒中で反応を行うことも可能である。反応装置中の高粘度は貧弱な熱移動と困難な操作の原因となる。

一般に、50,000またはそれ以上の分子量に合う場合には溶剤が有用である。これ以下の分子量には溶剤を要しない。使用する場合に、溶剤はイソシアネートに対して無作用でありそして反応温度においてポリオキシアルキレン反応体およびウレタン生成物を溶解することが可能であるべきである。好適な無作用溶剤はベンゼン、トルエン、キシレンおよび「ソルベツソ(Solvesso) 100」または「ソルベツソ150」の商標で販売される溶剤のようなその他の周知の芳香族に富む溶剤のような非活性水素含有化合物、ならびに酢酸エチル、酢酸ブチルおよび酢酸「セロソルブ(Cellosolve)」のようなエステルおよびエチレングリコール、ジエチレングリコールおよび同種のもののジアルキルエーテルを含む。その他の多くの周知溶剤もまた使用できる。

反応温度は決定的ではない。好都合な反応温度は約40℃ないし120℃、望ましくは約60℃ないし110℃である。反応温度はイソシアネート-ウレタン縮合のような望ましくない副反応を

避けると共に適度に早い反応速度を得るように選ぶべきである。

反応体投入の順序はほとんどの場合に決定的ではない。しかしながら、ある場合には、反応体が高分子量のものまたは多官能価のものである場合には、添加の順序はゲル化を避けるために明らかに調整される。例えば、良い割合で疎水性特性を得ながら高分子量を得るためには、モノヒドロキシ化合物、アミンまたはモノイソシアネートのような疎水成分-寄与反応体を第一に投入し、続いてポリオキシアルキレングリコールを加えることが望ましい。もしも高分子量を得る場合には、ポリオキシアルキレングリコールの後から疎水成分-寄与反応体の投入が可能であり、または疎水性反応体の一部を始めに投入しそして残余を残りの反応体の後から添加する。投入はまた希望によつて連続的にまたは半-連続的でもよい。

添加の順序、反応体の割合およびその他の反応の条件は生成物の配置、分子量およびその他の特性を調節するためにポリウレタン合成の周知の原

則に従つてこのように変えることが可能である。

それらの式および下記の実施例から明らかのようにA群のポリマーはポリオキシアルキレングリコールとジイソシアネートとのプレポリマーを形成しそして次にプレポリマーがヒドロキシル末端基を有する場合にはモノイソシアネートまたはモノ-ジ-イソシアネート混合物により、またはプレポリマーがイソシアネート末端基を有する場合にはモノヒドリックまたはアミノ化合物（またはモノヒドリック化合物とまたはアミノ化合物と酸化アルキレンとの付加物）によつてキヤップして好都合に造られる。

B群のポリマーはトリメチロールプロパンまたはトリイソシアネートのような多官能価化合物を反応体として使用することを除いて同様の方法で造る。例えば、トリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物またはトリイソシアネートをモノイソシアネートとまたはモノヒドロキシ化合物-酸化エチレン付加物とそれぞれ反応させた場合に一般に星-形ポリマーを生じる。適したポリイソシ

アネートは下記の「デスモジューンB」および「モンジューンOB-75」である。

より複雑なポリマー混合物のC群はポリオール（少なくとも3個のヒドロキシル基）またはトリイソシアネートとそれぞれジイソシアネートおよびポリエーテルジオールとの反応、引続く未反応イソシアネートのモノオールまたはモノアミンによるキヤップ化または未反応ヒドロキシルのモノイソシアネートによるキヤップ化から生じる。適するポリオールの例はトリメチロールプロパンまたはトリメチロールブタンのようなポリアルキロールアルカン、エリスリトールのようなエーテル結合を有するヒドロキシ化合物（ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、および同様のもの）およびグリセロール、ブタンテトラオール、ソルビトール、マンニトール、および同様のもののような3個またはそれ以上のヒドロキシ基を含有するヒドロキシアルカンである。既に述べたようにヒドロキシ基の総てをモノイソシアネート疎水成分でキヤップしなければならないの

ではない。

ポリマーの性質を決定するのに反応体の割合は重要な役割を演ずる。例えば、A群の線状ポリマーがデシルまたはドデシルアルコールでキヤップされたイソシアネート-末端ポリエチレングリコール（PEG 分子量6000-7500）プレポリマーから造られそしてその際イソシアネートがトリレンジイソシアネート（TDI）の場合、アルコール/PEG/TDI 当量比が0.2-0.8/0.8-0.7/1.0のときラテックス塗料用として優れた増粘剤であるポリマーを与える。しかしながら、比率が約0.1/0.9/1.0である場合には増粘性能は幾分劣るがしかし塗料中の流動性および均展性能力は甚だ良好である。これらおよびその他の性質のこれ以上の記載は下記のポリマー調製の引続く開示において与えられる。

エステル基を含有するプレポリマー、付加物またはその他の反応体はそのような基を含む生成物の加水分解に対し不安定性の故に避けるべきである。しかしながら、その他の基もそれが無作用で

ある限り、即ちそれらが希望する生成物の生成を妨げない限り反応体はその他の何れの基も含むことが可能である。例えば、塩素および臭素のようハロゲン通常は有用なポリマーの形成を妨げないであろう。

生成物粘稠度

ポリマー増粘剤生成物の粘稠度は溶剤反応基質（上述した）によるかまたは合成後に生成物を軟化剤と合体させることにより調節することができる。そのような処置を施さなければより高い分子量の生成物は硬くて取扱いにくくなる。生成物の分子量、固形分含有量、および添加剤の型と量に応じて、生成物は粘稠度において軟質ワックスからペーストまで変えて造ることができる。そのような粘稠度はそれによつて増粘されるべき水性系に分散されるべき容易さを含めて生成物の引続く取扱いに対して重要である。実験室規模においては合成中に単により多く溶剤を含めることによつてより高分子量生成物の粘稠度を調節することが可能であるけれども、製造規模では反応容器容量

特開昭54-80349(13)
を維持するために適 合成中に非極性溶剤の最小量使用を要求し、続いて混合物に対し合成の終りに向けてまたは合成に引続いて軟化剤を添加する。

ある種の極性溶剤は合成中に存在することも可能ではあるけれども（ケトンおよびエステルのようにイソシアネートに無作用の溶剤）、そのような存在は溶剤回収原価、極性溶剤を無水状に保つことの困難さ、および相分離の故に望ましくない。望ましくは、生成物の粘稠度は高分子量生成物を非極性溶剤の存在において合成することによつて調節しそして次に軟化剤を反応生成物混合物に添加する。有用な軟化剤は極性または非極性有機溶剤、ポリエタシル化アルキルフェノールのような非イオン性界面活性剤、または二つまたはそれ以上のそのような溶剤および／または界面活性剤の何れかの混合物である。生成物は軟化剤による処理に先だつて分離することが可能であるがしかし通常このことは増加する工程原価の理由のため利益がない。

軟化剤の量は広く変えることが可能である、例え

ば反応生成混合物の約1-50重量%の程度、そして望ましくは約2-15重量%である。軟化剤は少量の水を、反応生成混合物の全重量をベースにして約0.5-10%、望ましくは約1-2%の程度で含むこともまた可能である。望ましい軟化剤は上述した反応基質溶剤のような非極性芳香族炭化水素溶剤および極性有機溶剤の混合物で水を伴ないまたは伴わないものである。ポリウレタン生成物を軟化させるのに有効な典型的混合物および量は下記のものを含み、そこでは「ソルベツソ」（商標）100非極性芳香族溶剤は軟化剤の部分として添加することが可能でありまたは既に反応生成混合物中に存在してよく、そして軟化剤添加中はポリウレタン反応生成混合物は約80℃である：

軟化剤	ポリウレタン生成物に対する重量%
ソルベツソ100/イソプロパノール	50/5-10
ソルベツソ100/エタノール	50/5

ソルベツソ100/ロ-ブタノール	50/5
ソルベツソ100/ヒ-ブタノール	50/5-10
ソルベツソ100/ロ-ブタノール/水	50/5-10/2
ソルベツソ100/ブチルセロソルブ	50/10
ソルベツソ100/ブチルセロソルブ/水	50/10/2

ラテックス塗料組成物

本発明は水に不溶性ポリマーのエマルジョンまたは分散体および前述のポリマー群のポリマー増粘剤を含むラテックス塗料組成物を含む。水に不溶性ポリマーはラテックス塗料組成物中に慣用的に利用される何れの型のものでよくそして天然ゴムラテックス組成分および合成ラテックスを含みそこでは水に不溶性ポリマーはモノ-またはポリ-エチレン系不飽和オレフィン系、ビニルまたはアクリル系モノマー型のエマルジョンポリマーで、そのようなモノマーの水溶性ポリマーおよびコポリマーを含む。明確に、水に不溶性エマル

シヨンポリマーはポリ(酢酸ビニル)および酢酸ビニル(重量しくは少なくとも50重量%)と一つまたは一つ以上の塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸およびそれらのエステル、または米国特許第2,795,564号および

第3,556,627号中に言及される一つまたは一つ以上のアクリル酸およびメタクリル酸のエステルとのコポリマー、これらのポリマーは水性ペーシ塗料のフィルム-形成成分として周知である；エチレン、イソブチレン、オクテン、ノネン、およびスチレン、および同様のもののような C_2-C_{40} アルファオレフィンのホモポリマー；一つまたは一つ以上のこれらの炭化水素と、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、ニトリルまたはアミドの一つまたは一つ以上と、または酢酸ビニルおよび塩化ビニルのようなビニルエステルと、または塩化ビニリデンとのコポリマー；およびブタジエンと一つまたは一つ以上のスチレン、ビニルト

ルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、およびアクリル酸またはメタクリル酸のエステルとのコポリマーのようなジエンポリマーを含む。0.5ないし2.5またはそれ以上のような少量の酸モノマーを上記のコポリマーの乳化重合による調製に使用するモノマー混合物中に含めることはまた全く通常のことである。使用する酸にはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アコニツト酸、シトラコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸二重体、等を含む。

酢酸ビニルコポリマーは周知でありそして酢酸ビニル/アクリル酸ブチル/アクリル酸2-エチルヘキシル、酢酸ビニル/マレイン酸ブチル、酢酸ビニル/エチレン、酢酸ビニル/塩化ビニル/アクリル酸ブチルおよび酢酸ビニル/塩化ビニル/エチレンのようなコポリマーを含む。

この明細書を通して「アクリル系ポリマー」の術語は少なくとも50重量%がアクリルまたはメタクリル酸またはエステルである何れのポリマーをも意味し、それらの酸およびエステル個々のか

および一絡の混合物を含む。「酢酸ビニルポリマー」の術語は少なくとも50重量%の酢酸ビニルを含む何れのポリマーをも意味する。

小さい粒子(約0.1-0.15ミクロン)のアクリル系およびその他のラテックスさえ本発明の増粘剤によつて効率よく増粘され、そして流動性および均展性が改良される。そのようなラテックスは慣用の増粘剤による改良に対し抵抗の強いことで周知のものである。

水性ポリマー分散体は、一つまたは一つ以上のアニオン、カチオンまたは非イオン型の乳化剤を使用し周知の手順に従つて調製することが可能である。二つまたは二つ以上の乳化剤混合物も型に関係なく使用可能であるが、但しカチオン型とアニオン型の認め得る如何程の量の混合も相互に中和するようになるため一般に好ましくないため除外される。乳化剤の量は装入モノマーの全重量を基準にして約0.1ないし6重量%または場合によつてはそれ以上の範囲が可能である。過硫酸塩型の開始剤を使用する場合は、乳化剤の添加はし

ば不必要である。この乳化剤の省略または極く少量、例えば約0.5%以下の使用は、しばしば価格の観点、および乾燥塗膜の低い過敏性または湿気の含浸、従つて被覆された支持体が湿気に影響されにくいので望ましい。一般にこれらのエマルシヨンポリマーの分子量は大きく、例えば、約100,000ないし10,000,000の平均粘度で最も普通には500,000以上である。

本発明のポリマー増粘剤で増粘が可能なる前述およびその他のエマルシヨンポリマー系は、例えば米国特許第3,035,004；2,795,564；2,875,166および5,037,925各号のように主題に関する広範囲の文献中に記載されている。

本発明のポリマー増粘剤を使用する場合の顕著な利益の一つは高および低剪断条件下でポリマーを含有する水性分散体の粘度の最適値および均衡を得、ならびにフィルム形成能力、流動性および均展性、およびラテックス塗料組成物中に特に望まれるその他の性質を得るためにポリマーの構造を精密に調整する性能である。このことはポリマ

一増粘剤中に特定の親水基および寸法の親水性基の確立および連携機構による良好な増粘を得るために有効な親水成分間の距離を備えるための親水分子の選択によつて達成される。最も容易にそのような調節に役立つ親水性基は脂肪族または芳香族モノヒドロキシまたはモノアミノ化合物（アルコール、フェノール、アミン）および有機モノイソシアネートをベースとし望ましくは約4-20個の炭素原子を含有する末端親水性基である。そのような調節は小さな、比較的低分子量の親水性キヤッピング基によつて効果をあげうることは特に驚くべきことである。

ポリマー増粘剤はポリマーラテックス系に対しそれらの調製中の随時に、重合または共重合中の前後も含めそして1回または多回数添加によつて加えることが可能である。通常はポリマーラテックス固形分に対して約0.1ないし約10重量%、望ましくは1-5重量%のポリマー増粘剤が好適な増粘水準およびその他の性質を与えるために適当である。しかしながら、その量は個々の系、存在する

他の添加剤、および処方者が理解している同様の理由に応じてより多くまたはより少なくすることが可能である。

ポリマー増粘剤が非イオン性であるからそれらはアルカリ性を有するラテックス塗料およびその他のラテックス組成物に特に有用である。それらはまた消泡剤、顔料分散剤、およびあらゆる型の界面活性剤のようを多くの種類のラテックス組成物添加剤と相溶性であり、そして貯蔵寿命を引伸ばす。この増粘剤は塗料または他の組成物の成分とそれらの製造中の如何なる時点においても混合することができそして組成物に対する最終の添加さえ可能である。塗料組成物中の性質の最適均衡を得るための増粘剤を適合させる性質の観点からおよび劣化に抗する観点から、ポリマー増粘剤はヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、アルギン酸塩および澱粉のような天然または半合成増粘剤よりも優れた実質的利益を提供する。

その他の用途

ポリマー増粘剤が有用なその他の水性系には紙、

革および繊維工業に対する水性塗料組成物、油井増粘剤および掘削泥、洗淨剤、塗層剤、ワックス、磨き剤、化粧品および洗面化粧用品、局所医薬品、および昆虫、ねずみ類、菌類、あらゆる種類の寄生植物および好ましくない植物の生長を管理するための農業用組成物を含む

しかしながら、このポリマーは水単独の増粘に対しては有用であつて、その結果生じる溶液は次いで増粘すべき他の系に添加するのに有用である。例えば、メタノールのような水溶性アルコールの適量を25重量%の増粘剤を含む水に添加すると顔料塗料ペーストを造るのに有用な「透明濃厚物」を形成する。

繊維分野においてはたて糸製剤、繊維仕上剤、製紙および不織布の両方に対する塗層剤、マイクロ、および綿の型の染色および色付け組成物の増粘用としてこの増粘剤は有用である。印刷用ペーストエマルジョンおよび分散体用としてはB群およびC群ポリマー（実施例35-117）はA群の線状ポリマーよりもより良く作用するが、

多分それはB群およびC群ポリマーはより多い親水性基および/またはより高分子量の親水性基を含有するためであろう。繊維染色ペーストは単なる水性分散体または油-中-水エマルジョンが可能である。無機顔料およびバット染料のような何れの水溶性または不溶性着色物質も使用可能である。例えば、本発明の増粘剤は米国特許

第3,468,620; 5,467,485および5,591,985各号の染料または着色剤組成物中に記載される増粘剤の代用品として使用可能である。

有機イソシアネートは本発明のポリマー増粘剤を形成するための不可欠の反応体ではあるけれども、何等かの残留イソシアネートも増粘剤を水中に分散させることによつて容易に除去される。これは如何なるイソシアネート毒性も増粘剤から除去しそしてそれによつてハンドクリーム、ハンドローション、クレンジングクリーム、ヘヤークリーム、コールドウェーピングローション、シヤンプー、クリームリンスおよび同様のもののような

種々の型の化粧品に対する添加剤として好適なものとす。本発明の増粘剤はまた米国特許第 5,740,421 号のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンゲルのような風に水性溶液中で「リングング (ringing)」ゲルを形成しそしてその特許のゲルと同様に化粧品および医薬品組成物中に使用することができる。

下記の実施例は本発明をその種々の面の一つまたは一つ以上についてさらに例示する。実施例中の総ての部および量は別記しない限り重量による。ポリアルキレン エーテル反応体または親基の分子量は別記しない限りヒドロキシル数による。

実施例 1-54

A 群-線状ポリマー

実施例 1

ドデシル イソシアネートでキヤンブしたトリレン ジイソシアネート (TDI)-ポリエチレン グリコール (PEG) プレポリマー

60g の PEG (分子量 6000) と 200g のトルエンの混合物を共沸蒸留によつて乾燥させた。この混合物を 75℃ に冷却し、そして 0.06g のジラウリン酸ジブチル錫および 1.4g の TDI を添加した。2 時間後に 75℃ において 1.7g のドデシル イソシアネートを加えた。次いでこの混合物を 60℃ に 4 日間保つた。その結果生じた固形ポリマーはトルエン蒸発後にスラブ断型から取り出すとゲル透過クロマトグラフィーで重量平

均分子量 (M_w) 71,100 および数平均分子量 (M_n) 18,900 を有した。

実施例 2 および 3

ドデシル イソシアネートおよびオクタデシル イソシアネートでキヤンブした TDI-PEG プレポリマー

400g の PEG (分子量 4000) と約 600g のトルエンとの混合物を共沸蒸留によつて乾燥させた。混合物を 75℃ に冷却しそして 0.4g のジラウリン酸ジブチル錫を加えた。この反応混合物の 1/3 に約 6.34g のドデシル イソシアネート (実施例 2) を加えた。反応混合物の別の 1/3 に 8.9g のオクタデシル イソシアネート (実施例 3) を加えた。固体のポリマー生成物を実施例 1 に記載するようにして分離した。

実施例 1-3 のポリマー生成物の構造を第 1 表と共に下に掲げる。この表はまた本質的に前述のようにして造つた同様の生成物を示したような主要な変化と共に含む。

実施例番号	R	R'	R''	X	n
1	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	1) C ₇ H ₆	136	3
2	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₆	91	2
3	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₆	91	2
4	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	2) C ₃₆ べーヌ	455	1
5	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	3) C ₁₃ H ₂₂	455	1
6	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	C ₇ H ₆	455	1
7	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₃₆ べーヌ	136	1
8	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₃₆ べーヌ	136	1
9	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₁₃ H ₂₂	136	1
10	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₆	136	3

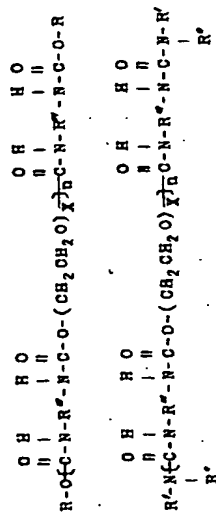
第 1 表

- 1) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートはトリレン ジイソシアネートの2, 4-および2, 6-異性体の商品混合物であつた。総ての実施例におけるXの値はロット毎の分析によるのではなく市販のポリエチレングリコール製品の呼称分子量をベースとした。
- 2) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートは「DDI」、即ちゼネラルミルス コーポレーションからのD₅₆ダイマー酸ベース ジイソシアネートであつた。
- 3) 本願の全実施例を通してこの残基を与えるジイソシアネートは商業的に「ヘイレン(Hylene) W」として利用しうる4, 4'-メチレンビス(イソシアナトシクロヘキサン)であつた。

実施例 11-23

脂肪族アルコールまたはアミンでキャップしたポリエチレングリコールとジイソシアネートとのイソシアネート末端プレポリマー

下記の第2表中に作表した反応は50gのPEG



第2表

実施例番号	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X	Y
11	n-C ₆ H ₁₇	-	-	-	C ₁₅ H ₃₂ ¹⁾	-	455	1
12	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	C ₁₅ H ₃₂	-	455	1
13	n-C ₈ H ₁₇	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	1
14	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	1
15	n-C ₁₀ H ₂₁	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	1
16	n-C ₆ H ₁₇	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	2
17	n-C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	2
18	C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	C ₇ H ₆	-	163	4
18A	-	-	t-ドデシル	H	C ₁₅ H ₃₂	-	163	4
19	C ₈ H ₁₇	-	-	-	-	-	163	4
20	-	-	t-ドデシル	H	-	-	163	2
21	C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	C ₇ H ₆	-	170	4
22	メントール	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	4
23	ジシクロペンチエン	-	-	-	C ₇ H ₆	-	136	4

1) 「ヘイレンW」ジイソシアネートの残基

(分子量4000ないし20,000)、0.05gのジラクリン酸ジブチル錫および50gのトルエンの混合物を共 蒸留によつて予め乾燥した上で実施した。反応混合物を60℃に冷却し、そして脂肪族アルコールまたはアミンを加え、次いで表中に記したジイソシアネートを加えた。反応温度を60℃に3-5日維持した後、固体増粘剤をスラップ鍋型中で蒸発させて固体ポリマーを分離した。生成物の構造を第2表と共に下に示す。

実施例24-28

酸化エチレン-モノヒドロリク化合物付加物でキヤップしたジイソシアネート-ポリエチレングリコール プレポリマー

600gの乾燥させたPEG(分子量6000)、0.6gのジラウリン酸ジブチル錫、および26.1gのトリレン ジイソシアネートの混合物を60℃で24時間反応させた。その時点でトルエン溶液を6つの同部分に分けた：これらの4つに別々に15ミリ当量の予め乾燥した次の構造のアルコールを加えた：(a)分子量3000のオクタデカノール-酸化エチレン付加物、(b)分子量3000のヘキサデシル アルコール-酸化エチレン付加物、(c)分子量2600のドデシル アルコール-酸化エチレン付加物、および(d)分子量2800のオクタデカノール-酸化エチレン付加物。反応温度は60℃に4日間維持し、そして溶液を注ぎ出して風乾させた。その結果得られたポリマーは下および表3(それぞれ実施例24、26、27および28)中に示した構造を有する。



表 3 表

実施例番号	R	R'	X	Y	n
24	t-オクタデカノール	C ₇ H ₁₅	62	136	1
25	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₁₃ H ₂₇	105	136	2
26	n-C ₁₆ H ₃₃	C ₇ H ₁₅	62	136	1
27	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₁₅	51	136	1
28	n-C ₁₈ H ₃₇	C ₇ H ₁₅	59	136	1

実施例29-34

ジイソシアネートと反応させそしてモノヒドロリク アルコールでキヤップさせたポリエチレングリコール-ジイソシアネート プレポリマー

120gのPEG(分子量20,000)、480gのトルエン、および0.12gのジラウリン酸ジブチル錫の混合物を共沸蒸留によつて乾燥させた。75℃において2.16gの「DDI」ジイソシアネートを添加した。2時間の間に(75℃で)2.2gの4,4'-ビスシクロヘキシルメタン ジイソシアネートを添加し、そして反応混合物を60℃で3日間貯蔵した。次いで混合物を三等分した。混合物Aには0.355gのn-ブタノールを、混合物Bには0.625gのn-オクタノールを、そして混合物Cには0.90gのn-ドデカノールを添加した。60℃で4日の後に試料を注ぎ出して風乾させた。ポリマー製品はさらに表4表の実施例29-34中に記載したような次の構造を有し、典型的に同様な方法で造つた別の製品と共に示した。

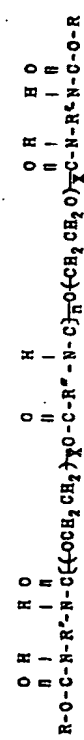


表 4 表

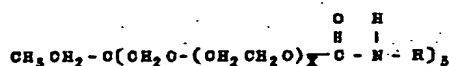
実施例番号	R	R'	X	n
29	n-C ₄ H ₉	C ₃₆ ペ-ス	455	1
30	n-C ₈ H ₁₇	C ₃₆ ペ-ス	455	1
31	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₃₆ ペ-ス	455	1
32	n-C ₁₆ H ₃₃	C ₃₆ ペ-ス	455	1
33	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₃₆ ペ-ス	455	1
34	n-C ₁₈ H ₃₇	C ₃₆ ペ-ス	455	1

実施例 55 - 63

B 群 - 星形ポリマー

実施例 55

適量な反応容器中で 7.9 g のトリメチロールプロパン - 酸化エチレンとヒドロキシル数 12.5 (当量 OH につき 4500) との付加物および約 100 g のトルエンを共沸蒸留によつて乾かした。次いで 0.07 g のジラクリン酸ジブチル錫と 6.54 g のオクタデシル イソシアネートを加えた。60℃で 4 日の後に試料をスラブ鋳型中で乾かした。このポリマー製品の製造は第 5 表と共に下に示すが第 5 表にはまた実施例 5.5 の製品と本質的に同様の方法で表中に示した主要変化を伴つて造つた同様のポリマー製品を掲げた。



第 5 表

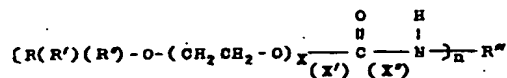
実施例番号	R	X	当量 NCO/OH
55	n-C ₁₈ H ₃₇	102	1.57 / 1
56	"	104	0.43 / 1
57	"	54	1.55 / 1
58	"	75	0.87 / 1
59	"	55	1.05 / 1
40	"	55	0.7 / 1
41	"	102	1 / 1
42	"	55	1 / 1
43	n-C ₁₂ H ₂₅	152	1.2 / 1
44	n-C ₈ H ₁₇	142	1.2 / 1
45	n-C ₁₂ H ₂₅	75	0.9 / 1
46	"	75	1.1 / 1
47	n-C ₁₈ H ₃₇	152	1.2 / 1

実施例 48 - 50

エトキシ化 ドデカノールをキャップさせたトリ
イソシアネートおよびメトキシ キャップのポリ

エチレン グリコール

それぞれ 40 g の分子量 7500 のエトキシ化ドデカノール、11.8 g の分子量 5000 のモノメトキシ キャップのポリエチレン グリコール、80 g のトルエンおよび 0.08 g のジラクリン酸ジブチル錫の二つの混合物を共沸蒸留によつて乾かした。60℃に冷却した後 2.54 g のモンジュール CB-75 (実施例 48) または 0.09 g のデスモジュール H (実施例 49) を反応混合物に加えた。60℃で 5 時間の後に赤外線スペクトルは反応完結を示し、そして反応混合物をスラブ鋳型中に注いで固体ポリマーを分けた。これらのポリマーおよび本質的に同じ方法で造つた別のポリマーの製造を第 6 表と共に下に示す。



第 6 表

実施例 号	R	R'	R''	R'''	X	Y	X'	Y'	Q
48	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	C ₂₀ ¹⁾	162	113	162	5	5
49	"	"	"	C ₂₀ ²⁾	162	113	162	5	5
50	"	n-C ₁₂ H ₂₅	"	C ₂₀	55	55	55	5	5

1) 「モンジュール CB-75」トリイソシアネートの製造

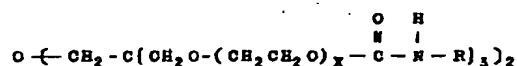
2) 「デスモジュール H」トリイソシアネートの製造

実施例 5 1 - 6 5

実施例 5 1

オクタデシル イソシアネートでキャップしたジペンタエリスリトール - 酸化エチレン付加物

18.1 ヒドロキシル数 (5100 当量) のジペンタエリスリトール - 酸化エチレン付加物を窒素散布下で加熱して水を除いた。触媒としてジラウリン酸ジブチル錫を利用し、70gの付加物を7.06gのオクタデシル イソシアネートと反応させて、1.06/1 当量の NCO/OH 比を与えた。反応は60℃で4日間続けた。ポリマー生成物を次にスラップ型中に注いで乾燥固化させた。この生成物の構造を第7表と共に式によつて下に示し、表には上記と本質的に同様の方法で造つた同様のポリマーおよび当量で NCO/OH 比を示す。



第 7 表

実施例 号	R	X	当量 NCO/OH
51	n-C ₁₈ H ₃₇	70	1.06/1
52	"	27	0.69/1
53	"	44	0.81/1
54	"	44	0.49/1
55	n-C ₁₂ H ₂₅	167	0.9/1
56	n-C ₁₈ H ₃₇	167	0.9/1
57	"	27	0.6/1
58	"	70	0.9/1
59	"	70	0.7/1
60	"	70	0.53/1
61	"	44	1.04/1
62	n-C ₁₂ H ₂₅	167	1.25/1
63	n-C ₁₈ H ₃₇	167	1.25/1

実施例 6.4 - 1 1 7

C 群 - 複維ポリマー

上述のように、反応混合物中に二官能価反応体

(ポリエーテル ジオールまたはジイソシアネート) がそれぞれトリイソシアネートまたはトリヒドロキシ化合物のような三官能価反応体 (またはより高い官能価) と共に存在すると生成物中に複雑な分枝を生じ、十分に同定を測定し得ない種々のポリマー生成物に導かれる。しかしながら、重合体状反応混合物は良好な増粘性質に対して必要な割合の疎水性および親水性物質を含み従つて有用な生成物である。

下記第8表は多数の可能な反応体組合わせを総括し、これはこの種の重合体状反応生成物、およびそのような反応に有効な反応体の割合を当量で与える。引続く実施例および表はこれらの反応をさらに特別に例解する。

第 8 表

反応体の割合 - 当量

実施例番号	トリオール	ポリエーテル ジオール	モノオール	トリ-MCO	ジ-MCO	モノ-MCO	モノ-アミン
64-72	1.0	2-5	1-2.5 または過剰		OHの75-100% または過剰		
73, 74	1.0	2.5			OHおよびアミノの 75-100% または過剰		1-2.5 または過剰
75-81	1.0	1-5			1-5	OHの75-100% または過剰	
82-92		2-7	1-2.5 または過剰	1.0	OHの75-100% または過剰		
93-97	1.0				0.1-0.6	OHの75-100% または過剰	
98-103		1.0		0.1-0.5		OHの75-100% または過剰	
104-113		0.1-1.5	1.5-5.0 または過剰	5.0			
114-117	0.1-1.2		2.1-1.1 または過剰		OHの75-100% または過剰		

実施例 64-72

実施例 64

多分枝ポリマーを供給するためのアルコールでキヤップしたトリメタロールプロパン-PEG-

TDIプレポリマー

150gのトルエン中の2.24gのトリメタロールプロパンと19.56gのTDIを78℃で混合した。15分後にこの混合物をジラクリン ジブチル錫0.5gを含み300gのトルエン中に在つて予め乾燥させた300gのPEG(分子量6000)に加えた。75℃で2時間の後に、この混合物を室温まで冷やしそしてそのまゝ72時間保つた。次いで溶液を80℃に温め、そして三等分した。A部分は2.93gのオクタノールで処理し、B部分は4.27gのドデカノールで処理しそしてC部分は6.1gのオクタデカノールで処理した。60℃で24時間後に、試料A、BおよびC(実施例64-66)をトルエンをスラプ型から蒸発させた後に分離した。

実施例 67

トリメタロールプロパン-酸化エチレン付加物、TDI、PEGおよびオクタデカノールからの多分枝ポリマー

ヒドロキシル数18.2(5100当量)を有する61gのトリメタロールプロパン-酸化エチレン付加物、240gのPEG(分子量6000)および5.4gのオクタデカノールの混合物を559gのトルエン中の溶液の共沸蒸留によつて乾燥した。混合物を60℃に冷やし、11.3gのTDIおよび0.5gのジラクリン酸ジブチル錫を加え、そして温度を70℃に上げた。5時間後に4.1gのオクタデカノールを加えそして温度を80℃に上げた。80℃で5時間の後に、反応混合物をスラプ型中に注ぎ入れそしてトルエンを蒸発させて除去した。

実施例 68

トリメタロールプロパン、TDI、PEGおよびオクタデカノールからの多分枝ポリマー

実施例67の手順に従つたが、ただし実施例67のトリメタロールプロパン-酸化エチレン付加物

を0.9gのTMPで置き えた。

実施例69

トリオール-PEO付加物をモノヒドリンク アルコールおよびジイソシアネートと反応させ、そしてモノヒドリンク アルコールでキャブした。

10.5gの「プルアルコール」TP-1540

(酸化プロピレンとトリメチロールプロパンのトリオール付加物)、244.5gのPEO-6000(当量3700)、0.3gのジラウリン酸ジブチル錫、5.4gのオクタデカノールおよび400gのトルエンを共沸蒸留によつて乾かした。60℃で11.5gのトルエン ジイソシアネートを加えた。70℃で5時間後にさらに追加して4.05gのオクタデカノールを加えた。80℃でさらに5時間置いた後にこの混合物を注ぎ出して風乾した。第9表は本質的に上述した他のポリマーを造るために使用した前述のおよびその他の反応体を掲げる。反応体の当量割合は括弧内に与えられる。

本例および引続く実施例中「TMP」はトリメチロールプロパンであり、「EO」は酸化エチレ

特開 昭54-80349 (22)

ンでありそして「PO」は酸化プロピレンである。

EOまたはPOに対する下記は反応体中のEOまたはPO 位の数を表わす

第 9 表

実施例 番号	トリオール (当量)	ジオール(当量)	モノ-OH アルコール (当量)	ジイソシアネート (当量)
64	THF(1.0)	PEO-6000(2.0)	C ₈ H ₁₇ (1.5)	C ₇ H ₉ (4.5)
65	"	"	C ₁₂ H ₂₅ (1.5)	"
66	"	"	C ₁₈ H ₃₇ (1.5)	"
67	THF-EO ₄₆ (1.0)	" (4.0)	" (1.75)	" (6.5)
68	THF(1.0)	"	" (1.75)	"
69	THF-PO ₆ (1.0)	PEO-7400(3.3)	" (1.75)	"
70	THF-PO ₆ (1.0)	" (6.0)	" (1.0)	" (8.2)
71	THF(1.0)	PEO-7400(8.0)	C ₁₀ H ₂₁ (1.0)	C ₁₃ H ₁₉ (10)
72	THF(1.0)	"	C ₁₂ H ₂₅ (1.0)	" (10)

実施例73、74

トリオール、ジオール、単官能価アミンおよびジイソシアネートからの多分枝ポリマー

実施例75

2.68gのトリメチロールプロパン(60ミリ当量)、560gのPEO-6000(120ミリ当量)、0.36gのジラウリン酸ジブチル錫および500gのトルエンを共沸蒸留して水を除去した。次いで270ミリ当量(23.5g)のTDIを50℃で加えた。75℃で5時間置いた後に、1/3の溶液を取り出して5.7g(50ミリ当量)のプリメーン(Primene)81-R、C₁₂-C₁₄ t-アルキル第一アミン、で処理した。60℃で48時間置いた後にトルエンの蒸留によつて重合体状混合物を分離した。

実施例 75-81

PBO、トリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物、オクタデシルシノシアネートおよびジシノシアネートからの多分散ポリマー

実施例 75

225gのPBO(分子重20,000)および400gのトルエンの混合液を70℃に加熱する共沸器によつて乾かした。次いで0.225gのジラウリン酸ジブチル錫および5.34gのオクタデシルシノシアネートを加えた。2時間後、なお70℃のときに7.4gの「DDI」を加えた。1時間の内にヒドロキシルを17.1で当量5500の予め乾燥させたトリメチロールプロパン-酸化エチレン付加物57.5gを加えた。60℃で5日間加熱した後にこの混合液をスラブ中で乾かした。表10は前記のおよび本例的に同一方法で造つたその他の重合体状生成物を与えるその他の反応体を記載する。反応体の当量割合は括弧内に与えられる。

実施例 82-92

ポリエチレングリコールおよびモノヒドリアジアロールをジシノシアネートおよびトリシノシアネートと反応させる

実施例 82

296.3gのPBO(分子重7400)および当量はヒドロキシルで5700)、8.1gのオクタデカノール、400gのトルエンおよび0.4gのジラウリン酸ジブチル錫の混合液を共沸器によつて乾かした。60℃において7.85gのトリレンジシノシアネートおよび5.2gの「アスモジューム」を加えた。70℃で5時間そして80℃で5時間加熱した後に、重合体状反応生成物を引き出して風乾させた。下の表11には前述の反応体および本例的に同一方法でポリマーを造るのに使用した他の反応体を掲げる。当量割合は括弧内に与えられる。

実施例番号	ジシノシアネート(当量)	トリシノシアネート(当量)	ジシノシアネート(当量)	モノシノシアネート(当量)
75	TMP-EO ₇₅ (1.0)	PEO-20,000(2.0)	OS ₆ (2.0)	OS ₆ (1.0)
76	TMP-EO ₇₅ (1.0)	PBO-6000(2.0)	OS ₆ (2.0)	OS ₆ (1.0)
77	TMP-EO ₇₅ (1.0)	〃(2.0)	〃(1.5)	〃(0.67)
78	TMP-EO ₁₁₇ (1.0)	〃(3.0)	OS ₆ (3.1)	〃(1.1)
79	TMP-EO ₁₁₇ (1.0)	〃(2.0)	〃(2.1)	〃(1.1)
80	TMP-EO ₁₄₂ (1.0)	PBO-20,000(0.4)	〃(0.9)	〃(0.75)
81	TMP-EO ₁₄₂ (1.0)	〃(0.4)	〃(0.9)	OS ₁₂ (0.75)

表 11 続

実施例番号	ジシノシアネート(当量)	トリシノシアネート(当量)	モノール(当量)	ジシノシアネート(当量)
82	PEO-7400(4.0)	OS ₆ (1.0)	OS ₆ (1.5)	OS ₆ (4.5)
83	〃(3.5)	〃(1.75)	OS ₆ (1.0)	〃(4.5)
84	〃(4.0)	〃(2.0)	OS ₆ (1.1)	〃(5.2)
85	〃(3.3)	〃(2.0)	OS ₆ (1.1)	〃(4.9)
86	〃(3.3)	OS ₆ P ₂₅ (1.75)	〃(1.0)	〃(4.5)
87	〃(3.3)	OS ₆ P ₂₅ (0.87)	〃(1.0)	〃(4.5)
88	PEO-7400(3.3)	OS ₆ P ₂₅ (2.0)	〃(1.0)	〃(4.4)
89	PEO-7400(2.5)	〃(1.5)	〃(1.0)	〃(3.25)
90	〃(4.0)	〃(2.0)	〃(0.84)	〃(5.1)
91	〃(7.0)	OS ₆ P ₂₅ (2.0)	〃(1.0)	〃(8.0)
92	〃(4.0)	OS ₆ P ₂₅ (0.7)	OS ₆ P ₂₅ (0.3)	〃(4.0)

実施例 95 - 97

トリメチロールプロパン - 酸化エチレン付加物を
オクタデシルイソシアネートおよびジイソシアネ
ートと反応させる

実施例 95

ヒドロキシル数が 9.7 (当量 5800) のトリ
メチロールプロパン - 酸化エチレン付加物 150
g と 200 g のトルエンとの混合物を共沸蒸留に
よつて乾かした。次いで 0.15 g のジラウリン酸
ジブチル錫、0.11 g のオクタデシルイソシアネ
ートおよび 5.0 g の「DDI」を 60℃ に於いて
加えた。60℃ で 5 日間いた後、トルエンをス
ラップ型から蒸発させた後にポリマー生成物を分離
した。下の表 12 表には前述の反応体および本例
的に実施例 95 に関して記載したようにして造つ
たポリマーに使用したその他の反応体を記載する。
反応体割合は括弧内に当量で与える。

表 12 表

実施例番号	トリオール (当量)	ジイソシアネート (当量)	モノイソシアネート (当量)
93	TMP-EO ₁₅₂ (1.0)	C ₃₆ (8.4)	C ₁₈ (0.8)
94	TMP-EO ₁₃₂ (1.0)	〃(8.4)	C ₁₂ (0.8)
95	TMP-EO ₁₄₂ (1.0)	〃(8.4)	C ₈ (0.8)
96	TMP-EO ₁₁₄ (1.0)	〃(8.4)	〃-C ₁₂ (0.8)
97	TMP-EO ₁₁₆ (1.0)	〃(8.4)	〃-C ₁₈ (0.8)

実施例 98 - 103

トリイソシアネートからのモノイソシアネートで
キャップしたポリマー

実施例 98

150 g のポリオキシエチレングリコール (分
子重 6000)、150 のトルエンおよびジラウ
リン酸ジブチル錫触媒の混合物を共沸蒸留に
よつて乾かした。70℃ に於いて 5.98 g のドデシル
イソシアネートを加えた。70℃ で 2 日間いた
後、イソシアネート部は反応したので 4.49 g
の 75 重量部モジュール - B トリイソシアネート
を加えた。反応混合物を 60℃ に 18 時間保ち
次いでスラップ型中で乾かした。下の表 13 表には前
述の反応体および本例的に同様の方法でポリマー
を造るために使用した他の反応体を掲げる。当量
とする割合を括弧内に与える。

表 13 表

実施例番号	ジオール (当量)	トリイソシアネート (当量)	モノイソシアネート (当量)
98	PEO-6000 (1.0)	C ₂₀ (0.4)	C ₁₈ (0.7)
99	PEO-20,000(1.0)	〃(0.4)	〃(0.7)
100	PEO-6000 (1.0)	〃(0.4)	C ₁₂ (0.7)
101	PEO-20,000(1.0)	〃(0.4)	C ₁₂ (0.7)
102	PEO-6000 (1.0)	〃(0.4)	{C ₁₂ (0.55) C ₁₈ (0.55)}
103	PEO-20,000(1.0)	〃(0.4)	{C ₁₂ (0.55) C ₁₈ (0.55)}

トリイソシアネートからのアルコールでキヤップ
したポリマー

70gのドデシルアルコール-酸化エチレン付加物(分子量4800)および90gのトルエンの混合物を水の放出が止むまで共沸蒸留させた。次いで60℃において0.07gのジラウリジジブチル鉛および0.01gのデスモジューン-8トリイソシアネートを加えた。60℃で80分おいた後に、赤外線スペクトルはヒドロキシルの完全消化を示した。移られた反応混合物の85gにトルエンに希釈した50%PBO(分子量6000)の溶液27gを加え(A); 45gの反応混合物にトルエンに希釈した40%PBO(分子量20,000)の溶液59gを加えた(B)。さらに60℃で8時間おいた後、ポリマー試料AおよびB(数平均104,105)を注ぎ出して風乾させた。下記の第14表は前述の反応体および本質的に上に記したような生成物を造るために使用したその他の反応体を

英字例番号	ジ オ ー ル (当 量)	トリリソシアネート (当量)	モ ノ ー ル (当 量)
104	P20-6000 (1)	C20(3)	O12・EO105(2)
105	P20-20,000(1)	〃 (3)	〃 (2)
106	P20-20,000(1)	〃 (3)	O13・EO114(2)
107	P20-6000 (1)	〃 (3)	O16・EO139(2)
108	P20-20,000(1)	〃 (3)	O16・EO139(2)
109	P20-6000 (1)	〃 (3)	O18・EO150(2)
110	P20-20,000(1)	〃 (3)	〃 (2)
111	P20-6000 (1)	〃 (3)	t-オクタアルフェニル・ EO125 (2)
112	P20-20,000(1)	〃 (3)	t-オクタアルフェニル・ EO125 (2)
113	P20-6000 (1)	〃 (3)	C14・EO114(2)

トリオール、モノールおよびジイソシアネートか
らの多分岐ポリマー

本邦の主要銘柄 64 - 66 中配当されたものにして、下期第 1 表 中配当した反配体の外に 1 組合（当期に上る）から重配体反配体のものを造つた。

表 13 表

実施例番号	トリオキスモノマー (当量)	モノマー (当量)	サイジング剤 (当量)
114	TMP・EO ₁₆₇ (1.0)	C ₁₈ H ₃₇ ・EO ₂₁₄ (1.25)	C ₇ H ₆ (2.5)
115	TMP・EO ₁₅₃ (1.0)	C ₁₂ H ₂₅ ・EO ₁₃₉ (1.25)	〃 (2.5)
116	〃 (1.0)	C ₁₄ H ₂₉ ・EO ₁₄₆ (1.25)	〃 (2.5)
117	〃 (1.0)	C ₁₆ H ₃₃ ・EO ₁₅₇ (1.25)	〃 (2.5)

(H₂O)を含む塗料組成物の性質を示す。塗料組成物に対する処方例は次の通りである。塗料の組成、プレミックスおよび増粘剤は別々に作り出して次にその他の成分と共に与えられる時に混合する。混合技法および装置は慣用のものである。増粘剤は 5.2 重量部の H₂O または 6 重量部の本発明の増粘剤を含みそして塗料の塗料はエマルジョンポリマー固体をベースとして 1 重量部の増粘剤を含有するよう配製した。

原料成分部分:	重量部
分散剤 (タモール (Tamol) 751)	10.8
脱泡剤 (ノボコ (Novco) NDW)	2.0
TiO ₂ (Ti ビューパー R-900)	296.0
色料部分:	
プロピレングリコール	57.8
ポリマーエマルジョン 1) A または B	557.9
プレミックス:	
防曇剤 (スーパー Ad-It)	1.0
水	15.2
殺菌剤 (テクサノール (Texanol))	15.7

実施例 118 - 127

特開 昭54-80349 (26)

A. 増粘剤の水相散の調査

下記表 16 表は本明細書の前掲実施例の下で測定した種々のポリマー増粘剤の 5% 水相散についてのブルックフィールド粘度測定を示す。粘度は標準的混合技法によつて造つた。

B. ポリマーエマルジョンの調査

下記表 16 表はまた下記の処方から標準的混合技法によつて造つた種々のポリマーエマルジョンのブルックフィールドおよび I O I 粘度を報告するが、その増粘剤はポリマー実施例の下にさらに上に決定される:

	重量部
アクリルコポリマー (46.5% 固形分) ¹⁾	80.0
水	11.2
増粘剤の水相散 ²⁾ , 5%	24.8

C. ラテックス塗料組成物の調査

下記の表 16 表はまた前述の実施例のポリマー増粘剤、またはヒドロキシエチルセルロース

アニオン界面活性剤 (トリトン (Triton) GR-7)	2.0
脱泡剤 (ノボコ NDW)	2.9
増粘剤総量:	80.4

表 16 表は H₂O が効果的に水を増粘するにもかかわらず、水の増粘のみをベースとしてラテックス塗料および単独なポリマーエマルジョンの効果的な増粘は予想できないことを示す。また本表は多くの場合に本発明のポリマー増粘剤は HEC よりも同等またはより能率よく (増粘剤の量に対する粘度の改良) ラテックス塗料を増粘すること、およびラテックス塗料における総合的な特性 (増粘、流動性および乾燥性、高 I O I 粘度の点からフィルム形成) が多数の疎水性基を有するポリウレタンから得られること - 実施例 118 および 121、を示す。

実験例 番号	ポリマー 番号	ポリマー1) エマルジョン	プレックスフィールド (Ops)			ストーマー (KDS)			TOI ²⁾ (ポイズ)		60℃		流動性 ³⁾ および 均質性
			水相濃度	エマルジョン ²⁾	ペイント	最初	半作 時間	シヤー かける	エマルジョン	粘度	実験	RZO	
118	1	A	22000	80	754	64	68	68	0.88	0.91	72	70	5
		B		140	1060	74	79	78	0.80	0.91	75	68	6
119	2	A	< 20	57	960	65	68	65	0.78	0.79	67	71	5
		B		92	2190	81	88	88	0.88	0.72	78	64	2
120	5	A	20	550	1220	71	74	70	0.81	0.70	50	71	4
		B		12100	6040	135	152	156	0.42	0.48	69	65	1
121	10	A	39400	26600	6590	114	113	113	0.62	0.90	65	67	5
		B		42500	17100	>141	>141	>141	1.08	0.68	69	66	5
122	13	A	< 20	57	860	65	68	65	0.28	0.89	71	71	5
		B		15	2770	64	92	89	0.65	0.94	72	67	1
123	14	A	600	500	2590	88	93	90	0.42	0.91	72	69	5
		B		3040	8480	127	137	156	1.15	0.76	74	66	2
124	16	A	< 20	69	800	65	67	65	0.80	0.89	73	75	7, 断れ
		B		59	2000	75	82	74	0.88	0.98	71	66	2
125	17	A	495	750	2520	88	98	90	0.57	0.91	72	69	4
		B		2950	6840	121	132	124	1.20	0.84	72	64	2
126	64	A	< 20	76	1150	69	72	61	0.53	0.89	73	72	4
		B		291	4190	95	98	94	0.70	0.95	72	67	1
127	65	A	485	660	2590	90	95	88	0.56	0.75	70	66	4
		B		5070	15200	135	158	157	1.24	0.68	74	67	0

- 1) ポリマーエマルジョン A はロープレックス (Rhoplex) A O - 490 コポリマーアクリルエマルジョン (46.5% 固形分) であり; ポリマー B はロープレックス A O - 61 コポリマーアクリルエマルジョン (46.5% 固形分) である。

- 2) エマルジョンポリマー固形分に対する増粘剤固形分は 2%。

- 3) クレプス (Krebs) 単位 - - 倍剪断粘度。

- 4) はけ塗り中に塗料にかゝる剪断力に對して 10.000 秒¹ の剪断速度で動く IOI のコンおよびプレート粘度計 (リサーチ エクイップメント リミテッド、ロンドン) で測定した高剪断粘度。一般に IOI 粘度が増加すれば、フィルムは厚く (脆かれた) もまた増加する。良い塗料は塗料の増強された耐剪力を表わしそしてまた改良された流動性および均質性に寄与する。

- 5) 増粘剤 (増粘剤として RZO を含む) と本発明の増粘剤を含む試験塗料 (「試験」) の引

断しを並べてレネタ フォーム (Leneta Form) 1 B 「ペノパツタ (Penopac)」チャート上で比較して決定した。

- 6) レネタフォーム 12 日耐熱力チャート (chart) 上のはけ目の目視検査。等級は 0 - 10 の段階によつて行ない、10 は格別な優れた流動性および均質性でありそして 0 は全然受容されない流動性および均質性を表わす。

実験例 128 - 130

下の第 17 表は本発明の増粘剤またはヒドロキシエチルセルロース (HEC) を含むラテックス塗料組成物の性質を比較する。実験例 128 および 129 の処方は第 16 表の塗料実験例と同様であるがしかし実験例 128 の塗料処方は下記の如くであり (与えられる彫に標準配合によつて造つた) そこでは増粘剤の量はエマルジョンポリマー固形分をベースにして 2% である:

顔料分散部分：	
水	85.0
分散剤 (タモール 751)	5.0
分散剤 (ビロメチンナトリウム)	0.5
界面活性剤 (テルギトール (Tergitol) R P X)	2.0
ミルドウサイド (Mildewcide) (スーパー - Adit)	1.0
エチレングリコール	20.0
触媒剤 (ヘキシレングリコール)	15.0
酢酸 2 - エチルヘキシル	5.0
脱泡剤 (ノブコ M D W)	2.5
TiO ₂ - ルチル (Ti ビュアー R - 901)	175.0
TiO ₂ - アナターゼ (チタノブク ス (Titanox) 1000)	50.0
炭母、微式粉砕したもの (525 メッシュ)	25.0
タルク (ナイトール (Nytol) 500)	125.0
基底部分：	
水	86.1
ポリマーエマルジョン	400.0

脱泡剤 (ノブコ M D W) 2.5
増粘剤 170.9
第 17 表はヒドロキシエチルセルロースを含有する顔料と比べて本発明の増粘剤が増粘効果、流動性および均展性間に優れたバランスを示すためラテックス顔料組成物における実用性に際して本発明の増粘剤が望ましいことを例示する。

第 17 表

			粘 度		I O I (ダイズ)		流動性/均展性 (10 単位)	つや 60°
実験例 番 号	ポリマー 実験番号	ポリマー エマルジョン	スターマー (K O)		スターマー (K O)			
			当 初	手作業 攪 拌	シヤーを かける	数 値		
128	18	ロープレックス A O - 61 アクリル系	107	118	115	1.00	9	
		HBC	76	84	79	0.59	2	
129	21	ロープレックス A O - 490 アクリル系	95	98	95	1.01	5	80
		HBC	86	100	85	1.15	4	79
130	91	UCAR 560 ビニル - アクリル系	107	114	107	1.85	8	
		HBC	98	104	98	1.19	4	

実施例 131

顔料増粘ペースト

顔料増粘ペーストは通例は3主要成分で構成される：顔料、増粘剤、および結合剤。これらの成分を混合して増粘ペーストを形成する前に、増粘剤と無機顔料から「カント クリヤー (cant clear)」が形成される。典型的にはカントクリヤーは実施例 68 のポリマー増粘剤のような増粘剤の6重量部を水に溶解し、そして約30分間混合して100.000 cpe以上の粘弾度の半透明ゲルを形成させる。カントクリヤーはペースト中で粘弾増進剤として働く。

次に、無機顔料を造る。例えば約15分間に亘つて45.2部のプレスクエキ分散物（水中の顔料分散）、18部のカントクリヤー、および36.8部の水を約1900 cpe粘度の流動性クリーム状ペーストを生じるまで配合する。

増粘ペーストは10部の無機顔料および10部のエマルジョン結合剤（約40-50部固形分のもの）を混合して形成する。好適な結合剤はロー

実施例 131 のカントクリヤー (6部)	25.0
増粘剤	1.8
ノブコ「フォーム マスター」 (Foam Master) D F-160L 増粘剤	0.2
水	60.5

成分を約15分間で混ぜてpH 2.0 - 2.5および粘弾約1600 cpeのなめらかなクリーム状ペーストになった。このペーストはカーペットのような織物にツインマー フラット (Zinner flat) ベンド網の使用によるような慣用の技法によつて適用可能である。

実施例 135

繊維被覆処方

本発明のポリマー増粘剤は種々の繊維ポリマー被覆に有効である。繊維被覆剤として有用な典型的処方はこのものである。

ロープレックス HA-8 アクリル系ポリマー (46部固形分)	500.0 部重量部
触媒溶液 NH_4BO_3 (25部固形分)	60.0

図 54-80349 (29)

プレックス B-82 アクリル系ポリマーエマルジョン、固形分 46.0 部である。その結果生じる織物被覆は 28,000 cpe の粘弾のペーストであつて木綿、ポリエステル、木綿-ポリエステル繊維被覆品およびこれに貼するものにプリント用としてすぐ使用できる。

もしも望むならば顔料増粘ペーストをトルエンのような水と交じらない有機溶剤の添加によつて、粘弾分散 2,054,885 号の方法によつて水中油相エマルジョンとして処方してもよい。増粘ペーストは既知のイオン性または非イオン性界面活性剤の何れかのような分散助剤、および「カルボボル」カルボキシビニルポリマーのような補助増粘剤を含むこともまた可能である。

実施例 132

染色増粘ペースト

本発明のポリマー生体物を利用する典型的染色増粘ペースト処方はこのようである：

染料増粘 - アシッドブルー-25; 6部	12.5
-----------------------	------

実施例 131 のカントクリヤー (6部)	80.0
-----------------------	------

処方物はクリーム状粘弾約40,500 cpeを有しそしてパッキング、巻替、ローラー巻布またはその他の巻布または巻替技法のような染例の方法で繊維織物に適用することが可能である。

実施例 134

着色紙用塗料

本発明のポリマー増粘剤はアルギン酸ナトリウムやカルボキシメチルセルロースのような天然製品に代り着色紙用塗料に有用である。典型的処方はこのようである。

適当な容積中で72.6部重量部のグレー (70部固形分)、顔料結合剤として18.5部のグー-620 カルボキシル化スチレン-ブタジエンポリマーエマルジョン (50部固形分)、実施例 131 のカントクリヤー 1部および8.1部の水を混合する。この処方物は着色した場合にはトレーリングブレード (trailing blade) によつて既知の方法で適用可能である。それは約1800 cpeの粘

程度を有する。

特開 昭54-80349(30)

代理人 櫻 村 皓
外 8 名